

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 61/00, H05B 33/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53655 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01505 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1999 (09.03.99) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, D-61479 Glashütten (DE). KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). SALBECK, Josef [DE/DE]; Am Flachsland 56, D-65779 Kelkheim (DE). WEINFURTNER, Karl, Heinz [DE/DE]; Siegensteinstrasse 4, D-93057 Regensburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: TRIPTYCENE POLYMERS AND COPOLYMERS (54) Bezeichnung: TRIPTYCEN-POLYMERE UND -COPOLYMERE (57) Abstract <p>The invention relates to conjugated polymers which contain triptycene units. According to the invention, the polymers are homopolymers made up of a repeating unit which contains a triptyceny radical and copolymers made up of two or more different repeating units which may contain a triptyceny radical or an arylene, heteroarylene, vinylene and ethynylene radical. The inventive polymers are used as electroluminescence materials.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft konjugierte Polymere, welche Triptycen-Einheiten enthalten. Erfindungsgemässe Polymere sind einerseits Homopolymere aus einer Wiederholungseinheit, welche einen Triptycenylenrest enthält, und Copolymere aus zwei oder mehreren verschiedenen Wiederholungseinheiten, welche einen Triptycenylenrest bzw. einen Arylen-, Heteroarylen-, Vinylen- und Ethinylenrest enthalten können. Die erfindungsgemässen Polymere werden als Elektrolumineszenzmaterialien eingesetzt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Triptycen-Polymere und -Copolymere

5 Die Erfindung betrifft konjugierte Polymere und Copolymere enthaltend Triptycenteilstrukturen.

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen
10 gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristall-
15 anzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US
20 3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Verwendbarkeit stark eingeschränkt.

In WO 90/13148 und EP-A-0 443 861 sind Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende
25 Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

30 Eine typische Vorrichtung nach WO 90/13148 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der wenigstens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren
35 Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten

Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In WO 90/13148 wird als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinyl) verwendet, und es wird vorgeschlagen, die Phenylgruppe in einem solchen Material durch ein heterocyclisches oder ein kondensiertes carbocyclisches Ringsystem zu ersetzen. Daneben wird auch Poly(p-phenyl), PPP, als elektrolumineszierendes Material verwendet (G. Grem et al., Synth. Met. 1992, 51, Seite 383).

Obwohl mit diesen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, ist beispielsweise die Farbreinheit noch unbefriedigend. Weiterhin ist es mit den bisher bekannten Polymeren kaum möglich, eine blaue oder weiße Emission zu erzeugen.

Da zudem die Entwicklung von Elektrolumineszenzmaterialien, insbesondere auf Grundlage von Polymeren, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Beleuchtungs- und Anzeigevorrichtungen an den unterschiedlichsten Elektrolumineszenzmaterialien für solche Vorrichtungen interessiert.

Dies liegt unter anderem auch daran, daß erst das Zusammenwirken der Elektrolumineszenzmaterialien mit den weiteren Bauteilen der Vorrichtungen Rückschlüsse auf die Qualität auch des Elektrolumineszenzmaterials zuläßt.

In der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten, deutschen Patentanmeldung 197 44 792.9 ist die Verwendung von Triptycenderivaten als Elektrolumineszenzmaterial beschrieben. Gegenstand dieser Anmeldung sind die monomeren Triptycenderivate, die, um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, nach bekannten Methoden wie Eintauchen, Lackschleudern, Aufdampfen oder Auspuffern im Vakuum, in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht werden.

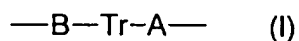
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue polymere Elektrolumineszenzmaterialien, die Triptycenteilstrukturen enthalten, bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

5

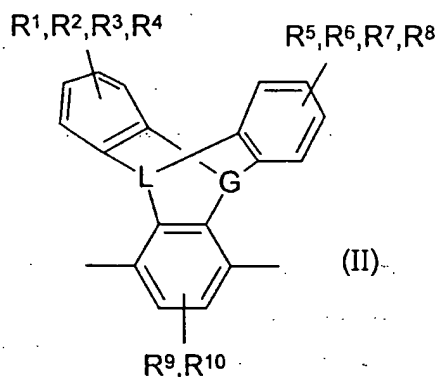
Gelöst wurde die Aufgabe durch ein konjugiertes Polymer, enthaltend

- a) 1 bis 100 mol-% mindestens einer Wiederholungseinheit WE1 der allgemeinen Formel (I),

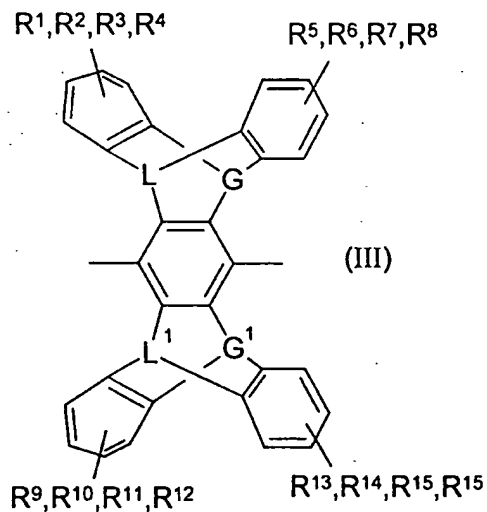
10



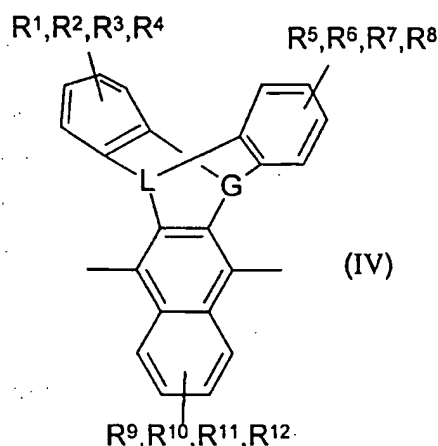
worin Tr ein Triptycenylenrest der allgemeinen Formel (II)



oder der allgemeinen Formel (III)



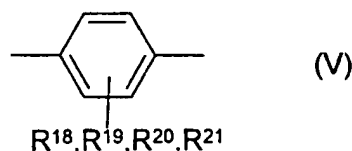
oder der allgemeinen Formel (IV)



mit R^1 bis R^{16} = H, lineares oder verzweigtes C_1 - C_{22} -Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können; C_6 - C_{20} -Aryl bzw. Aryloxy, COOR, SO_3R , CN, Halogen oder NO_2 ,

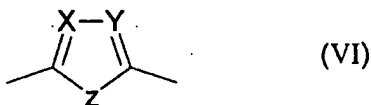
mit G, L, und gegebenenfalls G^1 , L^1 = CR^{17} , N, P, As, mit R^{17} = H, C_1 - C_{22} -Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C_6 - C_{20} -Aryl, Halogen oder CN bedeutet,

A, B eine Einfachbindung, einen gegebenenfalls mit H, linearem oder verzweigtem C_1 - C_{22} -Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C_6 - C_{20} -Aryl bzw. Aryloxy, C_3 - C_{20} -Heteroaryl, COOR, SO_3R , CN, Halogen, NO_2 , Amino, Alkylamino oder Dialkylamino substituierten Vinylenrest, einen Ethinilenrest, einen Arylenrest der allgemeinen Formel (V)

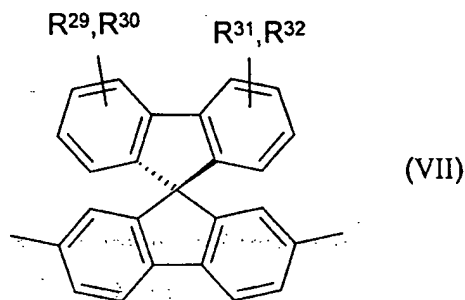


wobei R^{18} bis R^{21} die für R^1 bis R^{16} oben angegebene Bedeutung haben,

einen Heteroarylenrest der allgemeinen Formel (VI)

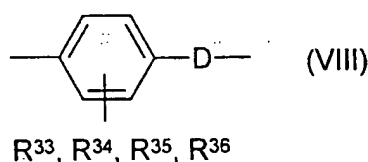


mit X, Y, = N, CR²², und Z = O, S, NR²³, CR²⁴R²⁵, CR²⁶=CR²⁷ oder CR²⁸=N-, wobei
 5 R²² bis R²⁸ die oben für R¹ bis R¹⁶ angegebene Bedeutung haben, oder einen
 Spirobifluorenylenrest der allgemeinen Formel (VII),

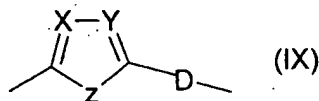


wobei R²⁹ bis R³² die oben für R¹ bis R¹⁶ angegebene Bedeutung haben, bedeuten
 und

b) 0 bis 99 mol-% mindestens einer Wiederholungseinheit WE2 der allgemeinen
 10 Formel (VIII)



wobei R³³ bis R³⁶ die oben für R¹ bis R¹⁶ angegebene Bedeutung haben,
 oder der allgemeinen Formel (IX)



15 wobei X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und D eine
 Einfachbindung, einen gegebenenfalls mit H, linearem oder verzweigtem C₁-C₂₂-
 Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -
 O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können
 und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C₆-C₂₀-
 20 Aryl bzw. Aryloxy, C₃-C₂₀-Heteroaryl, COOR, SO₃R, CN, Halogen, NO₂, Amino,
 Alkylamino oder Dialkylamino substituierten Vinylenrest oder einen Ethinylene-
 rest bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten L, G und gegebenenfalls L¹, G¹ eine CH-Gruppe.

5 A, B, bedeuten eine Einfachbindung, einen gegebenenfalls substituierten Vinylenrest, einen Ethinilenrest, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest, einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylenrest oder einen Spirobi-fluorenylenrest.

10 Bevorzugte substituierte Vinylenreste sind Methylvinylen, Phenylvinylen, Cyanovinylen.

Besonders bevorzugt ist ein unsubstituierter Vinylenrest.

15 Bevorzugte Arylenreste sind 1,4-Phenylen, 2,5-Toluylen, 1,4-Naphthylen, 1,9-Antracylen, 2,7-Phenantrylen, 2,7-Dihydrophenantrylen.

20 Bevorzugte Heteroarylenreste sind 2,5-Pyrazinylen, 3,6-Pyridazinylen, 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrimidinylen, 2,5-Thiadiazolylen-(1,3,4), 2,4-Thiazolylen-(1,3), 2,5-Thiazolylen-(1,3), 2,4-Thiophenylen, 2,5-Thiophenylen, 2,4-Oxazolylen-(1,3), 2,5-Oxazolylen-(1,3) und 2,5-Oxadiazolylen-(1,3,4), 2,5-Indenylen, 2,6-Indenylen.

25 Methoden zur Synthese dieser Monomere beruhen z.B. auf der Synthese des 9,9'-Spirobifluorens, z.B. aus 2-Brombiphenyl und Fluorenol über eine Grignardsynthese, wie sie von R. G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, Seite 2881 beschrieben ist, welches anschließend weiter in geeigneter Weise substituiert wird.

30 Funktionalisierungen von 9,9'-Spirobifluoren sind beispielsweise beschrieben in J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306; und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202.

35 Wesentlich günstiger erhält man das gewünschte Substitutionsmuster des 9,9'-Spirobifluoren-Monomers, wenn die Spiroverknüpfung bereits ausgehend von geeignet substituierten Edukten erfolgt, z.B. mit 2,7-difunktionalisierten Fluorenolen, und die noch freien 2',7'-Positionen nach Aufbau des Spiroatoms dann gegebenenfalls weiter funktionalisiert werden (z.B. durch Halogenierung oder

Acylierung, mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen, oder durch Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen).

5 Die weitere Funktionalisierung kann nach an sich literaturbekannten Methoden erfolgen, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben sind.

10

Die substituierten Triptycen- bzw. Heterotriptycengrundkörper sind über verschiedene Synthesewege zugänglich. Exemplarisch, aber nicht einschränkend seien an dieser Stelle genannt:

15

1. Synthesen aus substituierten Anthracen (bzw. substituierten Acridin oder substituiertem Phenazin) und Dehydroaromaten z.B. ausgehend von

a) substituierten o-Fluorbrombenzolen mit reaktiven Metallen wie z.B. Magnesium, z.B. analog zu G. Wittig, Org. Synth. IV 1963, 964;

20

b) substituierten o-Dihalogenbenzolen und Butyllithium unter Metall-halogenideliminierung, z.B. analog zu H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira J. Org. Chem. 46 (1981) 4427;

c) substituierten Monohalogenbenzolen und starken Basen unter Halogenwasserstoffeliminierung, z.B. analog zu P. G. Sammes, D. J. Dodsworth, J. C. S. Chem. Commun. 1979, 33.

25

d) substituierten Anthranilsäurederivaten und Isoamylnitrit, z.B. analog zu C. W. Jefford, R. McCreadie, P. Müller, B. Siegfried, J. Chem. Educ. 48 (1971) 708.

30

e) eine Übersicht zur Herstellung einer Reihe von substituierten Dehydroaromaten findet sich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage 1981, Band V/2b, pp. 615, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart.

35

2. Synthesen durch Desaminierung substituierter Anthracen-9,10-imine z.B. analog zu L. J. Kricka, J. M. Vernon, J.C.S. Perkin I, 1973, 766.

3. Synthese durch Cycloaddition von substituierten 1,4-Chinonen mit substituierten Anthracenenderivaten z.B. analog zu E. Clar, Chem. Ber. 64 (1931)

1676; W. Theilacker, U. Berger-Broske, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93 (1960) 1658; P. D. Bartlett, M. J. Ryan, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2649; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436. V. R. Skvarchenko, V. K. Shalaev, E. I. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 951;

5

Weitere Synthesen substituierter Triptycene finden sich exemplarisch in C. F. Wilcox, F. D. Roberts, J. Org. Chem. 30 (1965) 1959; T. H. Regan, J. B. Miller, J. Org. Chem. 32 (1967) 2798.

10

Weitere Synthesen für Heterotrypticene finden sich beispielsweise in D. Hellwinkel et al., Chem. Ber. 111 (1978); oder D. Hellwinkel et al., Angew. Chem. 24 (1969) 1049; N. P. McClelland et al., J. Am. Chem. Soc. (1927) 2753; N.A.A. Al-Jabar et al., J. Organomet. Chem. 287 (1985) 57.

15

Bistriptycengrundkörper bzw. Hetero-bistriptycengrundkörper sind ebenfalls über verschiedene Synthesewege zugänglich. Exemplarisch seien an dieser Stelle genannt:

20

1) Synthesen aus substituierten Anthracen (bzw. substituiertem Acridin oder substituiertem Phenazin) und substituierten Didehydrobenzolen z.B. analog zu H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira J. Org. Chem. 46 (1981) 4427;

25

2) Synthese durch Cycloaddition von substituierten Anthracenenderivaten mit 1,4-Benzochinon z.B. analog zu E. Clar, Chem. Ber. 64 (1931) 1676; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436; W. Theilacker, U. Berger-Broske, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93 (1960) 1658.

30

Weitere Synthesen finden sich exemplarisch in H. Hart et al., Tetrahedron 42 (1986) 1641; V. R. Skvarchenko et al., Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 951; V. R. Skvarchenko et al., J. Org. Chem. USSR (engl. trans.) 3 (1967) 1477.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Polymere aus genau einer Art von Wiederholungseinheiten WE1 (Homopolymere). Besonders bevorzugt sind Homopolymere, in denen A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Thiophenylen, 2,5-Oxadiazolylen, 1,4-Phenylen, Vinylen und Ethinylen, und B eine Einfachbindung ist.

Weiterhin bevorzugte Homopolymere sind solche, in denen A und B gleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Thiophenylen, 1,4-Phenylen, Vinylen und Ethinylen.

5 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Polymere 1 bis 99 mol-% Wiederholungseinheiten WE2 (Copolymere). Bevorzugt enthalten die Copolymere 5 bis 95 mol% Wiederholungseinheiten WE2, besonders bevorzugt 10 bis 90 mol% Wiederholungseinheiten WE2.

10 Bevorzugte Copolymere sind ferner solche, in denen A eine Einfachbindung und B eine Einfachbindung, eine Vinylengruppe oder Ethinylengruppe bedeutet. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen B eine Vinylengruppe bedeutet.

15 Bevorzugte Copolymere sind ferner binäre Copolymere aus Wiederholungseinheiten WE1 und Wiederholungseinheiten WE2 der allgemeinen Formel (VIII) oder (IX).

Weiterhin bevorzugte Copolymere sind ternäre Copolymere aus Wiederholungseinheiten WE1 und zwei Arten von Wiederholungseinheiten WE2 der
20 allgemeinen Formel (VIII) oder (IX).

Besonders bevorzugte Copolymere sind solche, in denen die Wiederholungseinheiten WE2 Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (VIII) sind.

25 Besonders bevorzugt sind ferner solche Copolymere, in denen die Gruppe D in den allgemeinen Formeln (VIII) und (IX) eine Vinylengruppe bedeutet.

Die Darstellung der Polymere erfolgt nach gängigen Methoden der Polyreaktionen, wie sie z.B. in "Makromoleküle" von Hans-Georg Elias (Hüthig & Wepf Verlag Basel-
30 Heidelberg-New York) oder in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV, Makromolekulare Stoffe (G. Thieme, Stuttgart 1961 u. 1963) beschrieben sind. Die Auswahl erfolgt dabei jeweils nach Art der Funktionalisierung der Monomere und gewünschter Molekularmasse.

35 Ausgehend von den wie beschrieben erhaltenen Monomeren ist die Polymerisation zu erfindungsgemäßen Polymeren nach mehreren Verfahren möglich.

Beispielsweise können Halogen-Derivate der Triptycene oxidativ (z.B. mit FeCl_3 , siehe u.a. P. Kovacic et al., Chem. Ber., 87, 1987, 357 bis 379; M. Wenda et al., Macromolecules 25, 1992, 5125) oder elektrochemisch (siehe u.a. N. Saito et al., Polym. Bul. 30, 1993, 285) polymerisiert werden.

Erfindungsgemäße Polymere können ebenfalls aus Dihalogen-Derivaten durch Polymerisation unter Kupfer/Triphenylphosphan-Katalyse (s. z.B. G. W. Ebert et al., J. Org. Chem. 1988, 53, 4829 oder Nickel/Triphenylphosphan-Katalyse (siehe z.B. H. Matsumoto et al., J. Org. Chem. 1983, 48, 840) hergestellt werden.

Aromatische Diboronsäuren und aromatische Dihalogenide oder aromatische Halogen-Boronsäuren lassen sich unter Palladiumkatalyse polymerisieren (Suzuki Kupplung) (s. z.B. M. Miyaura et al., Synth. Commun. 11, 1981, 513; R. B. Miller et al., Organometallics 3, 1984, 1261). In ähnlicher Weise lassen sich aromatische Distannane und aromatische Dihalogenide polymerisieren (s. z.B. J. K. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. 25, 1986, 508).

Weiterhin können Dibromaromaten in Dilithio- oder Digrignardverbindungen überführt werden. Diese können dann mit weiterem Dihaloaromaten mittels CuCl_2 polymerisiert werden (s. z.B. G. Wittig et al., Liebigs Ann. Chem. 704, 91, 1967; H. A. Stabb et al., Chem. Ber. 100, 1967, 293 und T. Kaufmann, Angew. Chem. 86, 1974, 321).

Besondere Methoden sind zur Herstellung von ebenfalls erfindungsgemäßen Poly-(tritypcenylvinylene) erforderlich. So kann die Synthese z.B. durch Polykondensation von para-Dihalogenmethyl substituierten Triptycenderivaten erfolgen. Die Polymerisation erfolgt hierbei in einem geeigneten Lösungsmittel durch Zugabe von Base (s. z.B. H. Hörhold et al., Makromol. Chem, Macromol. Symp. 12, 1987, 229-258). Ebenfalls möglich ist eine Precursorpolymerisation; hierbei wird ein Poly-(tritypcenylvinyl) durch Eliminierung eines vorhandenen Precursorrestes (z.B. $\text{CH}_2\text{S}^+\text{R}_2$) durch Temperaturbehandlung oder Basenbehandlung hergestellt (s. z.B. R. A. Wessling, J. Polym. Sci; Polym. Sym. 72, 1985, 55-66).

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von Poly-(tritypcenylene) sind z.B. Hornerpolymerisation und Wittigpolymerisation. Hierbei werden zwei Monomertypen (Aldehyde mit Phosphonaten (Horner Polymerisation); Aldehyde mit Triarylalkylphosphoniumsalzen (Wittig Polymerisation)) unter Zusatz einer Base

polymerisiert. Allgemein sind diese Herstellungsverfahren z.B. in DD 84272, H. Hörhold et al., Makromol. Chem, Macromol. Symp. 12, 1987, 229-258 und H. Hörhold et al., Z. Chem. 27, 1987, 126 beschrieben.

- 5 Cyanosubstituierte Poly-(tritycenylylene) können durch Knoevenagel-Reaktion hergestellt werden. Hierbei wird ein Bis-Cyanomethyl substituierter Aromat unter Basenzusatz mit einem Dialdehyd umgesetzt (s. z.B. H. Hörhold et al., Plaste und Kautschuk 17, 1970, 84).
- 10 Zur Herstellung von Copolymeren können Triptycen- bzw. Heterotriptycenmonomere zusammen mit einem oder mehreren Comonomeren polymerisiert werden, wie beispielsweise in "Makromoleküle" von Hans-Georg Elias (Hüthig & Wepf Verlag Basel-Heidelberg-New York), S. 32-40, beschrieben.
- 15 Die Aufarbeitung der erfindungsgemäßen Polymeren kann nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise bei D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, 3. Aufl. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1979, S. 87-89 oder R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991 beschrieben sind, erfolgen.
- 20 Beispielsweise kann man die Reaktionsmischung filtrieren, mit wäßriger Säure verdünnen, extrahieren und das nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln durch Zugabe von Fällungsmitteln weiter reinigen. Nachfolgend können noch polymeranaloge Reaktionen zur weiteren Funktionalisierung des Polymeren vorgenommen werden.
- 25 So können z.B. endständige Halogenatome durch Reduktion mit z.B. LiAlH_4 reduktiv entfernt werden (siehe z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl. McGraw-Hill, s. 510).

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als oder in einer aktiven Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Darüber hinaus ist

auch die Verwendung als Elektronenblockierschicht oder Lochblockierschicht erfindungsgemäße Anwendung.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere als Elektrolumineszenzmaterial. Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Elektrolumineszenzmaterial, welches die erfindungsgemäßen Polymere enthält.

10 Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Polymere im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Eintauchen (Dipping), Lackschleudern (Spin-coating), Aufdampfen oder Auspuffern im Vakuum, in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

15 Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

20 Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

25 Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden zumindest für einen Teil des sichtbaren Spektrums transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z.B. Ca, Mg, 30 Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z.B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, wie Oxide, z.B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z.B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

35 Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektions-schicht/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht

injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z.B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Verbindungen der Formel (I) eignen sich weiterhin beispielsweise zur Verwendung in optischen Speichern, als photorefraktive Materialien, für nichtlinear-optische (NLO) Anwendungen, als optische Aufheller und Strahlungskonverter und, bevorzugt, als Lochtransportmaterialien in photovoltaischen Zellen, wie sie z.B. in WO-A 97/10 617 und DE-A 197 11 713 beschrieben, auf die für diese Anwendungen verwiesen wird.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind hervorragend in organischen Lösungsmitteln löslich. Die Filmbildungseigenschaften sind im Vergleich mit Poly(p-phenylen) hervorragend. Besonders hervorzuheben ist die Temperaturstabilität der Emissionsfarbe, d.h. daß die Morphologie des Polymeren nicht thermisch aktiviert zerstört wird. Weiterhin werden hohe Ladungsträgermobilitäten beobachtet.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch zu beschränken.

Beispiele

Die Darstellung von Polymer-LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z.B. Polymerviskosität, optimale Schichtdicke des Polymers im

Device, u.ä.) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs sind jeweils Einschichtsysteme, d.h. Substrat//ITO//Polymer//Kathode.

5 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs unter Verwendung von triptycenhaltigen Polymeren:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z.B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hatte, wurden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol).

10 Zur Trocknung wurden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer wurde sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer wurde eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei
15 Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 - 70 C zu rühren. Hatte sich das Polymer vollständig gelöst, wurde es durch einen 5µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000 U/min) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300 nm variiert werden.

20 Auf die Polymerfilme wurden anschließend Elektroden aufgebracht. Dies geschah in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeifer PL S 500). Anschließend wurde die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z.B. Ca) als Kathode kontaktiert und es wurden die Device-Parameter bestimmt.

25 Beispiel M1: Synthese von Dihydrotriptycen-1,4-chinon

17,8 g (100 mmol) Anthracen und 10,8 g (100 mmol) *p*-Benzochinon (frisch sublimiert) wurden unter Stickstoff bei 135 C in 200 ml *p*-Xylol gelöst. Nach einigen Minuten begann sich aus der nun rot gefärbten Lösung ein gelber, kristalliner
30 Niederschlag abzuscheiden. Nach 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und saugte den Niederschlag ab. Der gelbe Feststoff wurde mit *p*-Xylol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen 26,0 g (91 mmol, 91% Ausbeute) wurden in 100 ml *p*-Xylol unter N₂ auf 130 C erhitzt und diese Temperatur 0,5 h lang gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt, abgesaugt, mit Methanol
35 nachgewaschen und getrocknet. Man erhielt 23,5 g (82 mmol, 82% Ausbeute) Dihydrotriptycen-1,4-chinon als fahlgelbe Kristalle.

Schmelzpunkt: 232 C

^1H NMR: (400 MHz; CDCl_3): [ppm] = 3,15 (t, 2H, tert. H), 4,86 (s, 2H, Enyl-H), 6,30 (s, 2H, Brückenkopf-H) 7,07 und 7,39 (4H, m, J = 5,3 Hz, 2,3 Hz-Phenyl-H), 7,17-7,20 ppm, m, 4H, Phenyl-H).

5 Beispiel M2: Synthese von 1,4-Triptycen-1,4-chinon

37,0 g (129 mmol) Dihydrotriptycen-1,4-chinon wurden in 350 ml Eisessig suspendiert und in der Siedehitze mit 1,5 ml HBr (48%ig in Wasser) versetzt. Es wurde zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. In der Siedehitze wurde dann eine Lösung von 13,0g KIO_3 (60 mmol) innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Sofort zeigt sich eine Gelbfärbung der Suspension. Man ließ erkalten, setzte bei 50 C noch 200 ml Wasser zu und saugte ab. Dann wurde mehrmals mit Na_2SO_3 -Lösung, anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (35,2g, 96% Ausbeute) wurde zweimal je eine Stunde in 150 ml Isopropanol trituriert. Man erhielt 30,9 g (108,7 mmol, 84 % Ausbeute) 1,4-Triptycen-1,4-chinon als leuchtend gelbe pulvrige Substanz.

Schmelzpunkt: 273-275 C

^1H NMR: (400 MHz; CDCl_3): [ppm] = 5,79 (s, 2H, Brückenkopf-H), 6,59 (s, 2H, Enyl-H), 7,03 und 7,42 (m, 8H, J = 2,3 Hz, 5,3 Hz, AB-System Phenyl-H).

20 Beispiel M3: Synthese von 1,4-Dihydroxy-1,4-dimethyltriptycen

In einem 1 l Vierhalskolben wurden 148 ml (237 mmol, 2,7 eq) einer 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether mit 300 ml THF (destilliert von Na/Benzophenon) vorgelegt und auf -78 C gekühlt (Aceton/Trockeneis). Gleichzeitig wurde eine Lösung von 25,0 g (87,9 mmol) 1,4-Triptycen-1,4-chinon in 600 ml THF auf dieselbe Temperatur abgekühlt. Die Lösung des 1,4-Triptycen-1,4-chinons wurde in einen Tropftrichter überführt, der mittels Trockeneis zusätzlich gekühlt wurde. Unter kräftigem Rühren wurde die Eduktlösung langsam zugetropft (1 Stunde), wobei sich die Lösung sofort blau bis blaugrün färbte. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur noch eine weitere Stunde gehalten und anschließend die Kühlung entfernt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht. Die Suspension wurde im Vakuum auf etwa 200 ml eingeengt und anschließend auf eine Mischung aus 1,4 L Eiswasser auf 10 g NH_4Cl gegossen. Beim Eingießen trat Wärmeentwicklung auf und es fiel ein hellbeiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur verflüssigte. Das resultierende Öl wurde abgetrennt und die Wasserphase wurde dreimal mit 500 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organische Phase wurden zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und so weit wie möglich einrotiert.

Es verblieb eine braune, zähe Masse, die mit 30 ml Diethylether/Hexan 2:1 solange im Ultraschallbad behandelt wurde, bis alles Öl in Lösung gegangen war und sich ein weißer Niederschlag gebildet hatte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und die Mutterlauge wurde erneut einrotiert und auf die gleiche Art und Weise behandelt, wobei die Volumina der Et₂O/Hexan-Mischung jedes Mal etwas kleiner gewählt wurden. Der Vorgang wurde wiederholt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde das Reaktionsgemisch in Diethylether refluxiert, auf 20 °C gekühlt und abgesaugt. Es wurden 14,9 g (47,1 mmol, 54%) 1,4-Dihydroxy-1,4-dimethyltriptycen als weißes Pulver erhalten.

¹H NMR: (400 MHz; DMSO-d₆): =1,09 (s, 6H, Methyl-H); 4,84 (s, 2H, Hydroxy-H); 5,34 (s, 2H, Chinon-H); 5,63 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6,90, 6,92, 7,28, 7,33 (m, je 2H, J=5,3 Hz und 2,3 Hz, Phenyl-H).

¹H NMR: (400 MHz; CDCl₃): =1,27 (s, 6H, Methyl-H); 1,63 (s, 2H, Hydroxy-H); 5,39 (s, 2H, Chinon-H); 5,54 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6,91 (m, 2H, J=5,5 Hz und 2,3 Hz, Phenyl-H); 6,95 m, 2H, J=5,3 Hz und 2,0 Hz, Phenyl-H); 7,32 (m, 4H, J=5,3 Hz, 2,3 Hz und 2,0 Hz, Phenyl-H).

Beispiel M4: Synthese von 1,4-Dimethyltriptycen

6,70 g (53,3 mmol, 2,1 eq) SnCl₂·2 H₂O wurden in 200 ml 50%iger Essigsäure gelöst. Dazu wurde eine methanolische Lösung von 8,44 g (25,7 mmol) 1,4-Dihydroxy-1,4-dimethyltriptycen so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht höher als max. 45 °C anstieg. Die Reaktionslösung nahm eine gelbliche Färbung an und ein weißer Niederschlag schied sich ab. Nach erfolgter Zugabe wurde weitere 2h bei Raumtemperatur gerührt. Danach kühlte man auf -18 °C und saugte den erhaltenen Niederschlag ab, wusch ihn mit ca. 1 L Wasser säurefrei und trocknete im Vakuum. Die erhaltene Mutterlauge wurde danach etwas einrotiert und der nach erneutem Abkühlen ausgefallenen Niederschlag wiederum abgesaugt. Es wurde 7,0 g Rohprodukt erhalten. Die Verbindung wurde in etwa 300 ml Aceton in der Siedehitze gelöst und anschließend mit 50 ml Wasser gefällt. Die Lösung wurde im Eisfach gekühlt und der Niederschlag wurde abgesaugt. Nach erneuter Durchführung der Prozedur erhielt man 5,20 g (18,4 mmol, 72%) 1,4-Dimethyltriptycen als weiße Kristallfitter.

Schmelzpunkt: 246-249 °C

¹H NMR: (400 MHz; DMSO-d₆): =2,43 (s, 6H, Methyl-H); 5,80 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6,71 (s, 2H, Phenyl-H); 6,98 und 7,45 (m, 8H, J = 2,3 Hz, 5,3 Hz, AB System, Phenyl-H).

^1H NMR: (400 MHz; CDCl_3): δ 2,46 (s, 6H, Methyl-H); 5,64 (s, 2H, Brückenkopf-H); 6,70 (s, 2H, Phenyl-H); 6,97 und 7,36 (m, 8H, $J = 2,3$ Hz, 5,3 Hz, AB-System, Phenyl-H).

5 Beispiel M5: Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)tritycen
5,20 g (18,4 mmol) 1,4-Dimethyltritycen wurden in 150 ml trockenem
Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 3,45 g (19,3 mmol) N-Bromsuccinimid, sowie 0,20 g
(1,22 mmol) Diazoisobutyronitril versetzt. Die Suspension wurde unter Bestrahlung
mit Licht zum gelinden Rückfluß erhitzt. Man ließ eine Stunde reagieren. Nach
10 Kontrolle im DC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1) wurde solange N-Bromsuccinimid zugegeben,
bis der Spot zwischen Edukt und Produkt verschwunden war. Danach ließ man
erkalten und trennte durch Filtration vom Succinimid ab. Die Reaktionslösung wurde
weitestgehend (30 ml) einrotiert, mit wenig Hexan versetzt und gekühlt. Der
Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 7,70 g (17,5 mmol, 95%)
15 fahlgelbes Rohprodukt erhalten. Zur Reinigung kristallisierte man aus Eisessig um.
Es wurden 5,6 g (12,7 mmol, 70%) 1,4-Bis(brommethyl)tritycen als farblose
Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 198-208 C

^1H NMR: (400 MHz; CDCl_3): δ 4,67 (s, 4H, Brommethyl-H); 5,40 (s, 2H,
20 Brückenkopf-H), 6,90 (s, 2H, Phenyl-H); 7,02 und 7,47 (m, $J=5,3$ Hz, 3,3Hz, 8H, AB-
System, Phenyl-H).

Beispiel P1: Copolymer aus 80% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-
dimethyloctyloxy)benzol und 20% 1,4-Bis(brommethyl)tritycen (Polymer 1):
25 In einem trockenen 2 L Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer,
Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 720 ml trockenes und O_2 -
freies 1,4-Dioxan auf 95 C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 2,89 g (8 mmol)
2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol und 880 mg (2
mmol) 1,4-Bis(brommethyl)tritycen in 10 ml trockenem 1,4-Dioxan zugesetzt. Nun
30 wurde eine Lösung von 2,92 g (26 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 25 ml trockenem 1,4-
Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die
Farbe veränderte sich dabei von farblos über gelb nach orangerot. Nach 5 Minuten
wurden weitere 2,24 g (20,0 mmol) Kalium-*tert*-butylat, gelöst in 20 ml 1,4-Dioxan,
zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 95-97 C wurde auf 55 C abgekühlt und ein
35 Gemisch aus 4 ml Essigsäure und 4 ml 1,4-Dioxan zugesetzt. Die nun
orangefarbene Lösung wurde auf 1 L intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das

ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute betrug 2,50 g (8,7 mmol, 87%).

Das Polymer wurde unter Erhitzen auf 60 C in 330 ml THF gelöst und durch Zusatz von 330 ml Methanol bei 40 C gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wurde dieser Schritt wiederholt. Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 1,46 g (= 5,10 mmol, 51%) des Polymer 1 als hell-orangefarbene Fasern.

Der Gehalt an Triptycen-Gruppen wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurde das Signal der Triptycen Brückenkopf-H-Atome (6,0 ppm) integriert und mit dem OCH₃ und OCH₂ Signale bei 4,2-3,6 ppm verglichen; es wurden 9% Triptycen-Einheiten im Polymer bestimmt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) = 7,9-6,6 (breites Multiplett, 5,6 H; Aryl-H, Olefin-H); 6,0 (breites Singulett; 0,4 H; Triptycen-Brückenkopf-H); 4,2-3,6 (br. m [?], 4 H; OCH₂, OCH₃); 2,0-0,9 (breiter Multiplett, 9,6 H; aliphatische Seitenkette); 0,89, 0,86 (2 Singulett, 7,2 H; 3 x CH₃).

GPC: THF + 0,25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35 C, UV-Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M_w = 3,0 10⁵ g/mol, M_n = 4,5 10⁴ g/mol.

Elektrolumineszenzmessung: 0,34% maximale Quanteneffizienz bei 5,2V, eine Leuchtdichte von 100 cd/m² wurde bei 6,81 V, 15,07 mA/cm² erreicht.

Beispiel P2: Copolymer aus 91% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 9% 1,4-Bis(brommethyl)trityphen (Polymer 2):

In einem trockenen 2 L Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 1000 ml trockenes und O₂-freies 1,4-Dioxan auf 88-90 C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 4,34 g (12 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol und 528 mg (1,2 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)trityphen in 20 ml trockenem 1,4-Dioxan zugesetzt. Unter intensivem Rühren wurde dann eine Lösung von 3,85 g (34,3 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 34 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu Reaktionsmischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos über gelb nach orangerot. Nach 5 Minuten wurden weitere 3,85 g (34,3 mmol) Kalium-*tert*-butylat, gelöst in 26 ml 1,4-Dioxan, zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 88 C wurde auf 55 C abgekühlt und mit 12 ml einer Mischung 1,4-Dioxan/Eisessig 1:1 versetzt. Die nun orangefarbene viskose Lösung wurde auf 1 L intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert und im Vakuum getrocknet. Es wurden

3,4 g rohes Polymer erhalten.

Das Polymer wurde unter Erhitzen auf 60 °C in 450 ml THF gelöst und durch Zusatz von 560 ml Methanol bei einer Temperatur <40 °C gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wurde dieser Schritt wiederholt. Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 2,60 g (=

Der Gehalt an Triptycen-Gruppen wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurde das Signal der Triptycen Brückenkopf-H (6,0 ppm) integriert und mit dem OCH₃ und OCH₂ Signale bei 4,2-3,6 ppm verglichen; es wurden 3,5% Triptycen-Einheiten im Polymer bestimmt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) = 7,9-6,6 (breites Multiplett, 4 H; Aryl-H, Olefin-H); 6,0 (breites Singulett; zus. 0,02 H; Triptycen-Brückenkopf-H); 4,2-3,6 (br. m, 5 H; OCH₂, OCH₃); 2,0-0,9 (breites Multiplett, 10 H; aliphatische Seitenkette); 0,89, 0,86 (2 Singulett, 9 H; 3 x CH₃). GPC: THF + 0,25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35 °C, UV-Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:

M_w = 2,0 · 10⁵ g/mol, M_n = 3,1 · 10⁴ g/mol.
Elektrolumineszenzmessung: 0,21% maximale Quanteneffizienz bei 5,2 V, eine Leuchtdichte von 100 cd/m² wurde bei 5,05 V, 11,17 mA/cm² erreicht.

Copolymer aus 80% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 20% 1,4-Bis(brommethyl)trityphenyl (Polymer 3):

In einem trockenen 2 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 0,72 kg trockenes und O₂-freies 1,4-Dioxan vorgelegt und unter Rühren auf 98 °C erhitzt. Dann wurde eine Lösung 3,26 g (8 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 0,88 g (2 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)trityphenyl, gelöst in 30 ml trockenem 1,4-Dioxan, zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 2,87 g (26 mmol, 2,6 Äquivalente) Kalium-*tert*-butylat in 26 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos über grün nach hellorange; die Viskosität der Lösung nahm leicht zu. Nach 5 Minuten Rühren bei 98 °C wurden nochmals 2,24 g (20 mmol, 2,0 Äquivalente) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml 1,4-Dioxan innerhalb von einer Minute zugesetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 95-98 °C wurde auf 50 °C abgekühlt und ein Gemisch aus 4 ml Essigsäure und 4 ml 1,4-Dioxan zugesetzt. Das Polymer wurde nach 20 Minuten Nachrühren durch Zusetzen der Reaktionslösung zu 0,7 L intensiv gerührtem Wasser ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wurde abfiltriert und zweimal mit je 100 ml Methanol

gewaschen. Nach Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur wurden 3,17 g (9,8 mmol, 98%) rohes Polymer 3 erhalten.

Das Rohprodukt wurde unter Erhitzen auf 60 °C in 400 ml THF gelöst und durch Zusatz von 400 ml Methanol gefällt. Nach Trocknen im Vakuum und Waschen mit 100 ml Methanol wurde dieser Schritt wiederholt. Man erhielt nach 2-tägiger Trocknung im Vakuum 1,84 g (= 5,7 mmol, 57%) des Polymer 3 als hell-orangefarbene Fasern.

Der Gehalt an Triptycen-Gruppen wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurde das Signal der Triptycen Brückenkopf-H (5,9 ppm) integriert und mit dem OCH_2 Signal bei 4,0 ppm verglichen; es befanden sich 14% Triptycen-Einheiten im Polymer.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): (ppm) = 7,9-6,1 (breites Multiplett, 9,2 H; Aryl- und Olefin-H); 5,9 (breites Singulett; 0,28 H; Triptycen-Brückenkopf-H); 4,0 (breites Singulett, 1,6 H); 1,95-0,85 (breites Multiplett, 15,2 H; aliphatische H).

GPC: THF + 0,25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35 °C, UV-Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: $M_w = 4,4 \cdot 10^5$ g/mol, $M_n = 9,1 \cdot 10^4$ g/mol.

Elektrolumineszenzmessung: 0,47% maximale Quanteneffizienz bei 10,7 V, eine Leuchtdichte von 100 cd/m² wurde bei 10,9 V erreicht. $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm.

Beispiel P4: Copolymer aus 75% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 25% 1,4-Bis(brommethyl)trityphen (Polymer 4):

In einem trockenen 500 ml Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 385 ml trockenes und O_2 -THF vorgelegt. Dann wurden 1,58 g (3,6 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)-1-methoxy-4-(3,7'-dimethyloctyloxy)benzol und 528 mg (1,2 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)trityphen zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 1,32 g (11,8 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 12 ml trockenem THF innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos über gelb nach orangerot. Nach 5 Minuten wurden weitere 1,1 g (9,8 mmol) Kalium-*tert*-butylat, gelöst in 10 ml THF auf einmal zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde für eine Stunde auf 60 °C erhitzt und ein Gemisch aus 2 ml Essigsäure und 2 ml 1,4-Dioxan zugesetzt. Die nun orange Lösung wurde auf 1 L intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute betrug 1,2g. Das Polymer wurde unter Erhitzen auf 60 °C in 160 ml THF gelöst und durch Zusatz von 200 ml Methanol bei Raumtemperatur gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wurde

dieser Schritt wiederholt. Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 0,89 g (= 2,98 mmol, 62%) des Polymer 4 als hell-orange Fasern.

Der Gehalt an Triptycen-Gruppen wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

5 Hierzu wurde das Signal der Triptycen Brückenkopf-H (6,0 ppm) integriert und mit dem OCH_3 und OCH_2 Signale bei 4,2-3,6 ppm verglichen; es wurden 15% Triptycen-Einheiten im Polymer bestimmt.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): (ppm) = 7,9-6,6 (breites Multiplett, 4 H; Aryl-H, Olefin-H); 6,0 (breites Singulett; 0,3 zusätzliche H; Triptycen-Brückenkopf-H); 4,2-3,6 (breiter Multiplett, 5 H); OCH_2 , OCH_3 ; 2,0-0,9 (breites Multiplett, 10 H; aliphatische
10 Seitenkette); 0,89, 0,86 (2 Singulett, 9 H; 3 x CH_3).

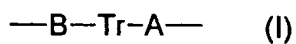
GPC: THF + 0,25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35 C, UV-Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: $M_w = 3,0 \cdot 10^5$ g/mol, $M_n = 4,5 \cdot 10^4$ g/mol.

15 Elektrolumineszenzmessung: 0,96% maximale Quanteneffizienz bei 6,01 V, eine Leuchtdichte von 100 cd/m^2 wurde bei 4,11 V/16,07 mA/cm^2 erreicht.

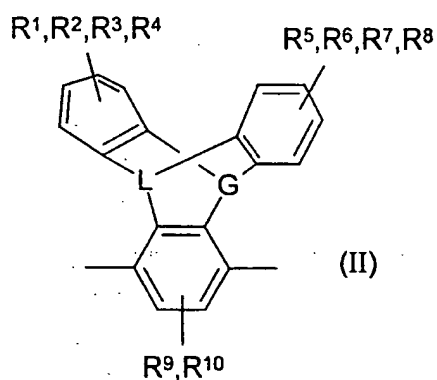
Patentansprüche

1. Konjugiertes Polymer, enthaltend

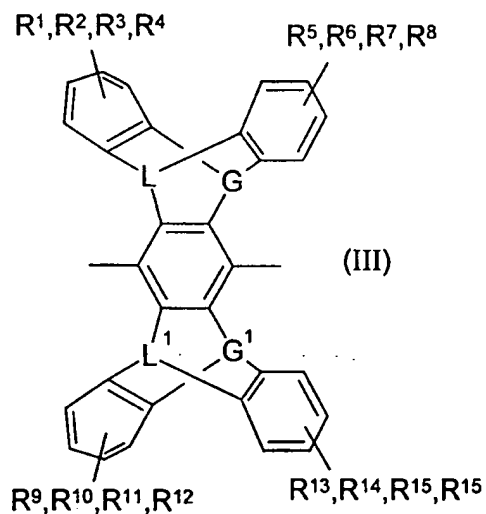
- 5 a) 1 bis 100 mol-% mindestens einer Wiederholungseinheit WE1 der allgemeinen Formel (I),
Formel (I),



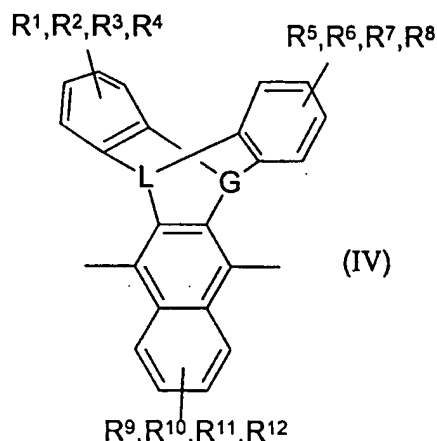
worin Tr ein Triptycylenrest der allgemeinen Formel (II)



- 10 oder der allgemeinen Formel (III)



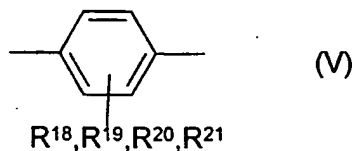
oder der allgemeinen Formel (IV)



mit R^1 bis R^{16} = H, lineares oder verzweigtes C_1 - C_{22} -Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C_6 - C_{20} -Aryl bzw. Aryloxy, COOR, SO_3R , CN, Halogen oder NO_2 ,

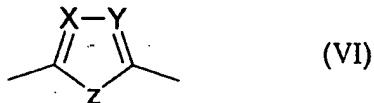
mit G, L, und gegebenenfalls G^1 , L^1 = CR^{17} , N, P, As, mit R^{17} = H, C_1 - C_{22} -Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C_6 - C_{20} -Aryl, Halogen oder CN bedeutet,

A, B eine Einfachbindung, einen gegebenenfalls mit H, linearem oder verzweigtem C_1 - C_{22} -Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C_6 - C_{20} -Aryl bzw. Aryloxy, C_3 - C_{20} -Heteroaryl, COOR, SO_3R , CN, Halogen, NO_2 , Amino, Alkylamino oder Dialkylamino substituierten Vinylrest, einen Ethinylrest, einen Arylenrest der allgemeinen Formel (V)

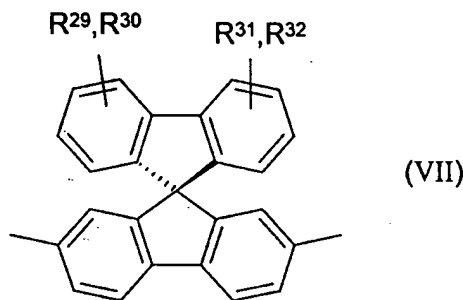


wobei R^{18} bis R^{21} die für R^1 bis R^{16} oben angegebene Bedeutung haben,

einen Heteroarylenrest der allgemeinen Formel (VI)



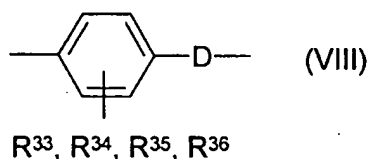
mit X, Y, = N, CR²², und Z = O, S, NR²³, CR²⁴R²⁵, CR²⁶=CR²⁷ oder CR²⁸=N-, wobei R²² bis R²⁸ die oben für R¹ bis R¹⁶ angegebene Bedeutung haben, oder einen Spirobifluorenylenrest der allgemeinen Formel (VII),



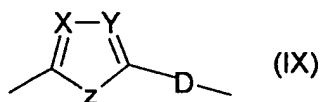
wobei R²⁹ bis R³² die oben für R¹ bis R¹⁶ angegebene Bedeutung haben, bedeuten

und

b) 0 bis 99 mol-% mindestens einer Wiederholungseinheit WE2 der allgemeinen Formel (VIII)



wobei R³³ bis R³⁶ die oben für R¹ bis R¹⁶ angegebene Bedeutung haben, oder der allgemeinen Formel (IX)



wobei X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und D eine Einfachbindung, einen gegebenenfalls mit H, linearem oder verzweigtem C₁-C₂₂-Alkyl bzw. Alkoxy, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, eine Amino- oder Amidgruppe ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, C₆-C₂₀-Aryl bzw. Aryloxy, C₃-C₂₀-Heteroaryl, COOR, SO₃R, CN, Halogen, NO₂, Amino,

Alkylamino oder Dialkylamino substituierten Vinylenrest oder einen Ethinylenrest bedeutet.

- 5 2. Polymer nach Anspruch 1, worin L, G und gegebenenfalls L¹, G¹ eine CH-Gruppe bedeuten.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, das ein Homopolymer aus Wiederholungseinheiten WE1 ist.
- 10 4. Polymer nach Anspruch 3, worin A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Thiophenylen, 2,5-Oxadiazolylen, 1,4-Phenylen, Vinylen und Ethinylen, und B eine Einfachbindung ist.
- 15 5. Polymer nach Anspruch 4, worin A und B gleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Thiophenylen, 1,4-Phenylen, Vinylen und Ethinylen.
6. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 1 bis 99 mol-% Wiederholungseinheiten WE2.
- 20 7. Polymer nach Anspruch 6, worin A eine Einfachbindung und B eine Einfachbindung, eine Vinylengruppe oder Ethinylengruppe bedeutet.
8. Polymer nach Anspruch 7, worin B eine Vinylengruppe bedeutet.
- 25 9. Polymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, das ein binäres Copolymer aus Wiederholungseinheiten WE1 und Wiederholungseinheiten WE2 der allgemeinen Formel (VIII) oder (IX) ist.
- 30 10. Polymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, das ein ternäres Copolymer aus Wiederholungseinheiten WE1 und zwei Arten von Wiederholungseinheiten WE2 der allgemeinen Formel (VIII) oder (IX) ist.
11. Polymer nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei die Wiederholungseinheiten WE2 Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (VIII) sind.
- 35 12. Polymer nach einem der Ansprüche 9 bis 11, worin D eine Vinylengruppe bedeutet.

13. Verwendung von Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Elektrolumineszenzmaterial.

5 14. Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

10 15. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, bei dem ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht wird.

16. Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/EP 99/01505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G61/00 H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 197 44 792 A (HOECHST AG) 15 April 1999 cited in the application see claims ---	1-16
X	DE 41 21 138 A (HOECHST AG) 7 January 1993 see claims ---	1-12, 15
X	EP 0 581 058 A (HOECHST AG) 2 February 1994 see claims ---	1-12, 15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 553 (P-1625), 5 October 1993 & JP 05 158092 A (HITACHI LTD), 25 June 1993 see abstract ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 1999

Date of mailing of the international search report

22/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WASIELEWSKI ET AL: "High-quantum-yield long-lived charge separation in a photosynthetic reaction center model" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 107, no. 19, 18 September 1985, page 5562/5563 XP002092033</p> <p>----</p>	1
A	<p>WASIELEWSKI ET AL: "Ultrafast photoinduced electron transfer in rigid donor-spacer -acceptor molecules: modification of spacer energetics as a probe for superexchange" TETRAHEDRON, vol. 45, no. 15, 1 January 1989, pages 4785-4806, XP002092034</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19744792 A	15-04-1999	WO 9919419 A	22-04-1999
DE 4121138 A	07-01-1993	NONE	
EP 0581058 A	02-02-1994	JP 6192559 A	12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01505

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G61/00 H05B33/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 197 44 792 A (HOECHST AG) 15. April 1999 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-16
X	DE 41 21 138 A (HOECHST AG) 7. Januar 1993 siehe Ansprüche ---	1-12, 15
X	EP 0 581 058 A (HOECHST AG) 2. Februar 1994 siehe Ansprüche ---	1-12, 15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 553 (P-1625), 5. Oktober 1993 & JP 05 158092 A (HITACHI LTD), 25. Juni 1993 siehe Zusammenfassung ---	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01505

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WASIELEWSKI ET AL: "High-quantum-yield long-lived charge separation in a photosynthetic reaction center model" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 107, Nr. 19, 18. September 1985, Seite 5562/5563 XP002092033</p> <p>----</p>	1
A	<p>WASIELEWSKI ET AL: "Ultrafast photoinduced electron transfer in rigid donor-spacer -acceptor molecules: modification of spacer energetics as a probe for superexchang" TETRAHEDRON, Bd. 45, Nr. 15, 1. Januar 1989, Seiten 4785-4806, XP002092034</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19744792	A	15-04-1999	WO	9919419 A	22-04-1999
DE 4121138	A	07-01-1993	KEINE		
EP 0581058	A	02-02-1994	JP	6192559 A	12-07-1994